

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-124668

(43)Date of publication of application : 24.04.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
C23F 1/00
H01L 21/027

(21)Application number : 02-243762

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1990

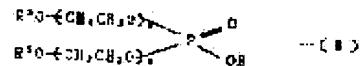
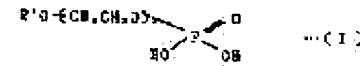
(72)Inventor : WAKIYA KAZUMASA
KOBAYASHI MASAICHI
HARADA YOICHIRO
TANAKA HATSUYUKI

(54) PEELING AGENT COMPOUND FOR RESIST

(57)Abstract:

PURPOSE: To offer peeling agent compound for resist which has sufficient peeling performance even to a resist pattern which has been deteriorated owing to an etching process or the like by using a compound consisting of specific-ratio organic amine, a certain kind of phosphoric ester surface active agent, 2-butyne-1,4-diol, and glycol monoalkyl ether or a nonprotonic polar solvent.

CONSTITUTION: The peeling agent compound for resist consists of (A) 20 – 90wt.% organic amine, (B) at least one kind of 0.1 – 20wt.% of surface active agent selected from phosphoric ester surface active agents shown by general formulas (I) and (II), (C), 0.1 – 20wt.% of 2-butyne-1,4-diol, and (D) at least one kind of selected from glycol monoalkyl ether and the nonprotonic polar solvent for the rest. The peeling agent compound for resist has the sufficient peeling performance even to the resist pattern which has been deteriorated owing to the etching process and is low in corrosiveness to an aluminum and a copper substrate, etc., in washing and due to moisture absorption.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

第2527268号

(46) 発行日 平成8年(1996)8月21日

(24) 登録日 平成8年(1996)8月14日

(51) Int. CL⁵
C08F 7/42
H01L 21/027

識別記号

特許番号

P.I.

技術表示箇所

C08F 7/42
H01L 21/027

57.2

請求項の範囲 (全 B2)

(21) 出願番号 特願平2-243782
 (22) 出願日 平成2年(1990)9月17日
 (25) 公開番号 特開平4-124868
 (43) 公開日 平成4年(1992)9月24日

(7) 特許権者 92952222
 東京化成工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中原150番地
 仙尾 和正
 神奈川県茅ヶ崎市寒川町一之宮7丁目8番
 22号
 小林 政一
 神奈川県茅ヶ崎市矢畠75-7
 原田 周一郎
 神奈川県茅ヶ崎市浜竹1-10-16
 田中 初幸
 神奈川県茅ヶ崎市浜田2722-3-308
 弁理士 阿形 明 (外1名)

著者: 向久津 弘

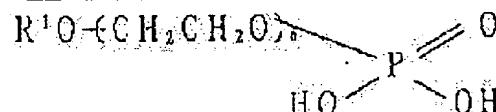
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト用剥離剤組成物

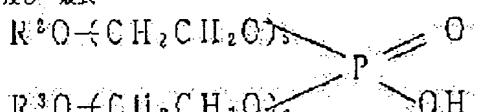
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 有機アミン20~90重量%、(B) 一

般式



(式中のR1は炭素数8~30のアルキル基又はアルキルフェニル基、nは正の整数である)
 及び一般式



R³O-(CH₂CH₂O)_n-OH
 (式中のR2及びR3はそれぞれ炭素数8~30のアルキル基、又はアルキルフェニル基であり、それらは同一であって

もよいし、異なっていてもよく、n及びmはそれぞれ正の整数であり、それらは同一であってもよいし、異なっていてもよい)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種0.1~20重量%、(C) 2-ブチン-1,4-ジオール0.1~20重量%、及び残部が(D) 一般式

HOCH₂CH₂mR₄

(式中のR4は炭素数1~5のアルキル基、mは1、2又

は3である。

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非プロトン性極性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種から成るレジスト用剝離剤組成物。

【請求項2】非プロトン性極性溶剤がジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンである請求項1記載のレジスト用剝離剤組成物。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は新規なレジスト用剝離剤組成物、さらに詳しくは、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対して十分な剝離性を有するとともに、水洗時や吸湿によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リシス処理も水洗のみでよいなど、極めて実用的なレジスト用剝離剤組成物に関するものである。

従来の技術

従来、トランジスタ、IC、LSIなどの半導体デバイスはホトエッチング法によって製造されている。このホトエッチング法によると、該半導体デバイスは、例えばシリコンウエハーなどの無機質基体上に、ホトレジスト層を形成し、その上に所望のパターンを有するマスクを重ねて露光し、現像処理を施すことでレジストパターンを形成させたのち、このレジストパターンをマスクとして、露出した無機質基体に対してエッチング処理や拡散処理を行い、次いで該レジストパターンを無機質基体から剝離除去することにより得られる。

この際用いられるホトレジストには、ネガ型とポジ型とがあるが、主として微細パターンの形成に有利なポジ型ホトレジストが用いられている。このポジ型ホトレジストは、一般にフェノール-アルdehyド樹脂と感光剤とから成るものであって、このようなポジ型ホトレジストから形成されるレジストパターンを剝離除去するための剝離剤としては、従来、フェノール又はその誘導体とアルキルベンゼンスルホン酸及び塩素系有機溶剤から成る浴液が用いられてきた。

しかしながら、このような剝離剤においては、フェノール系化合物や塩素系有機溶剤を含有しているため、毒性があり、廃液処理などに問題がある上、非水溶性であるために剝離処理後のリシス工程が複雑になるのを免れず、さらに使用するアルキルベンゼンスルホン酸が高吸

湿性のため酸性を呈し、下地配線層を腐食しやすいなどの欠点があった。

したがって、このような欠点を改良するために有機アミンと、グリコールモノアルキルエーテル又は非プロトン性極性溶剤、例えばジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンなどとから成る水溶性の剝離剤が開発され、市販されている。

しかしながら、このような水溶性の剝離剤においては、水洗時、特に浸せき法による水洗時に、成分の有機アミンが解離してアルカリ性を呈し、アルミニウムや銅などに対して腐食性を有するため、アルミニウムや銅から成る基体上に設けられたレジストパターンの剝離には、アルコール系の有機溶剤によるリシス処理を必要とし、また、剝離液の吸湿により、該有機アミンが解離して、微細化の進む半導体デバイスの製造においてこく僅かでも好ましくないアルミニウムや銅基体の腐食をもたらすおそれがあるなどの問題を有している。

このような問題を解決するために、有機アミンを含有せず、グリコールモノアルキルエーテルや非プロトン性極性溶剤のみから成る剝離剤を用いる場合、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対しては剝離性が十分でないという問題が生じる。

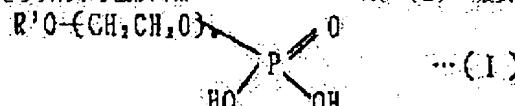
発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来のレジスト用剝離剤が有する欠点を克服し、エッチング処理などで変質したレジストパターンに対して十分な剝離性を有するとともに、水洗時や吸湿によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リシス処理も水洗のみでよいなど、実用的なレジスト用剝離剤組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

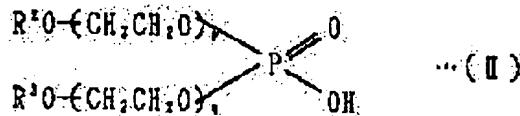
本発明者は、前記の好ましい性質を有するレジスト用剝離剤組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の割合の有機アミンとある種のリソ酸エチル系界面活性剤と2-フチノ-1,4-ジオール、及びグリコールモノアルキルエーテルや非プロトン性極性溶剤から成る組成物により、その目的を達成しうることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)有機アミン20~90重量%、(B)一般式



(式中のR'は炭素数8~30のアルキル基又はアルキルフェニル基、nは正の整数である)

及び一般式



(式中のR₂及びR₃はそれぞれ炭素数8~30のアルキル基又はアルキルフェニル基であり、それらは同一であってもよいし、異なるとしてもよく、P及びOはそれぞれ正の整数であり、それらは同一であってもよいし、異なるとしてもよい)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種0.1~20重量%。(C) 2-ブチル-1,4-ジオール0.1~20重量%、及び残部が(D)一般式

HOCH₂CH₂mR₄ $\cdots (\text{III})$

(式中のR₄は炭素数1~5のアルキル基、mは1、2又は3である)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非ブロトニ性活性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種から成るレジスト用剤離剤組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物における(A)成分の有機アミンとしては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミンのいずれも用いることができる。第一級脂肪族アミンとしては、例えばモ

ノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなどが、第二級脂肪族アミンとしては、例えばジエタノールアミン、イミノビスアミドアミンなどがあり、第三級脂肪族アミンとしては、例えばジエチルアミノエタノールなどが好ましく挙げられる。

また、脂環式アミンとしては、例えばシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが、芳香族アミンとしては、例えばベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミンなどが、複素環式アミンとしては、例えばN-ビドロキシエチルビペリシン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-アーウィンセンなどが挙げられる。

これらの有機アミンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その含有量は組成物全重量に基づき20~90重量%の範囲にあることが必要である。この量が20重量%未満では剤離性に劣るし、90重量%を超えると保存安定性が悪くなり、実用的でない。

本発明組成物においては、(B)成分として一般式



(式中のR₁及びn前記と同じ意味をもつ)



(式中のR₂、R₃、P及びOは前記と同じ意味をもつ)

で表わされるリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

このようなリン酸エステル系界面活性剤としては、例えばアデカコールPS-440E、PS-509E【いずれも旭電化工業(株)製、商品名】、Gafac-RB-410【東邦化学工業(株)製、商品名】などが市販されている。

この(B)成分のリン酸エステル系界面活性剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、またその含有量は組成物全重量に基づき0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%の範囲にあることが必要である。この量が0.1重量%未満では、前記(B)成分と同様吸湿による有機アミンの解離によって生じるアルミニウムや銅基体へのごく僅かな腐食を低減させる効果が十分に発揮されないし、20重量%を超えると剤離性が低下する。

本発明組成物においては、(C)成分として2-ブチル-1,4-ジオールが用いられるが、このものの含有量

は、組成物全重量に基づき0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%の範囲にあることが必要である。この量が0.1重量%未満では、前記(B)成分と同様吸湿による有機アミンの解離によって生じるアルミニウムや銅基体へのごく僅かな腐食を低減させる効果が十分に発揮されないし、20重量%を超えると剤離性が低下する。

本発明組成物においては、(D)成分として一般式

HOCH₂CH₂mR₄ $\cdots (\text{III})$

(式中のR₄及びmは前記と同じ意味をもつ)

で表わされるグリコールモノアルキルエーテル及び非ブロトニ性活性溶剤の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

前記一般式(III)で表わされるグリコールモノアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどを好ましく挙げ

ることができる。

また、非プロトン性極性溶剤としては、例えばジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルイミダゾリジンなどを好ましく挙げることができる。

本発明組成物においては、該(CD)成分の溶剤として、前記のグリコールモノアルキルエーテルを1種又は2種以上組み合わせて用いてもよいし、非プロトン性極性溶剤を1種又は2種以上組み合わせて用いてもよい。あるいはグリコールモノアルキルエーテル1種以上と非プロトン性極性溶剤1種以上とを組み合わせて用いてもよい。

本発明のレジスト用剝離剤組成物を適用しうるホトレジストとしては、例えばノボラック樹脂とキノンジアジド系の光分解剤とを含有して成るものを好ましく挙げることができるが、特にウレゾールノボラック樹脂とアブトキノンジアジド系の光分解剤との組合せから成るポジ型ホトレジストが好適である。

次に、本発明のレジスト用剝離剤組成物の使用方法の1例について説明すると、まず基体上に設けられたホトレジスト層に、活性光線を用いて画像形成露光を施したのち、現像処理して基体上にレジストパターンを形成し、次いでこのレジストパターンをマスクとして基体をエッチング処理したのち、基体上に残存するレジストパターンを該剝離剤組成物を用いて除去処理する。この除去処理には、通常從来慣用されている浸せき法が用いられる。除去処理後、水洗いによるリノス処理を施すことなく、レジストパターンが完全に除去された高品質の基体を得ることができる。該リノス処理においては、必要に応じ、まずアルコールやケトンなどを用いて洗浄したのち、水洗してもよい。

また、該基体としては、例えばシリコンウエハーの他に、空心ケイ素、ガリウム-ヒ素、銅、酸化クロム、ニッケル、クロム、アルミニウム、インジウム、チタン酸化膜などの被膜を有するものが挙げられる。

発明の効果

本発明のレジスト用剝離剤組成物は、エッチング処理

などで変質したレジストパターンに対しても十分な剝離性を有するとともに、水洗時や吸湿によるアルミニウムや銅基体などに対する腐食性が低く、かつ作業環境に悪影響をもたらすことがない上、リノス処理も水洗のみでよいなど、実用的価値が極めて高い。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～8、比較例1～5

シリコンウエハー上に、密着性付与剤を塗布したのち、クレゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド基含有化合物とを含有して成るポジ型ホトレジストのOF-RR-800(東京応化工業社製)を3.0μmの厚さで塗布し、110℃で90秒間ホットフレード上で乾燥させたのち、このレジスト層にマスクを介して紫外線を選択的に照射し、次いで現像処理してレジストパターンを有するシリコンウエハーを得た。

次に、このようにして得られたレジストパターンを有するシリコンウエハーに対し、それぞれ(a)180℃での加热処理、(b)Crエッチング処理を施して、サンプル(a)及びサンプル(b)を作成した。次いで、サンプル(a)、(b)を、第1表に示す組成の剝離液(10℃)中に所定時間浸せきしたのち、純水でリノス処理したものについて、剝離状態を観察し、次の判定基準に従って剝離性を評価した。

判定基準

- ◎: 浸せき時間2分以内に剝離されている。
- : 浸せき時間が2分を超え5分以内に剝離されている。
- △: 浸せき時間が5分を超え10分以内に剝離されている。

×: 剥離するのに10分より長い浸せき時間を要す。

また、透明なガラス板上にアルミニウムを蒸着して得たアルミニウム基体を、剝離液の10重量%水溶液に40℃にて浸せきし、アルミニウムが安全に溶解するまでの時間を測定し、剝離液のアルミニウム腐食速度を求めた。

表

実施例	有機アミン 種類	剝離液組成(重量%)			溶剤 (100g)	10wt%水溶 液のアルミ ニウム溶解 速度 (A/mm)	
		リソルブ ル系活性剤 量	2-ブチ ノノブチ ルエーテ ル量	1,4-ジオール 量			
1	モノペタノーブチアミ ン	20	RR-410	5	5	ジヒドロキノン ジメチルアミド 量: 161 ○	5>
2	N-ビドロキシブ ルビペジジン	30	PS-50DE	5	5	ジメチルスルホキシ ド量: 161 ○	5>

剝離液組成(重量%)							10wt%水溶 液中のアル ミニウム割合 (%)	
有機アミン	リン酸エステ ル系活性剤	2-ブチニ ー、1,4-ジオール	溶剤	組成	量	量		
種類	量	種類	量	種類	量	量	(A/B)	(A/m)
3 DBU	30 PS-440E	5 5	ジメチルスルホキシ ド	60	60	○	52	
4 モノエタノールアミ ン	50 PS-440E	20 20	ジエチレングリコー ル-2-ブチニルジオーテ ル	10	10	△	52	
5 モノエタノールアミ ン	70 PS-440E	10 10	ジメチルスルホキシ ド	10	10	○	52	
6 モノエタノールアミ ン	70 RB-410	5 5	N-メチル-2-ヒド リド	10	10	○	52	
7 モノエタノールアミ ン	70 PS-440E	5 5	N-ジメチルアミ ノメタノール	20	20	○	52	
8 2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	70 RB-410	5 5	ジメチルスルホキシ ド	20	20	○	52	
比較 例	1 モノエタノールアミ ン	70	—	—	ジエチレングリコー ル-2-ブチニルエーテ ル	30	10	70
	2 N-ヒドロキシエチ ルビニジオ	30	—	—	ジスチルスルホキシ ド	70	10	74
	3	—	—	—	N-メチル-2-ヒド リド	100	10	52
	4 モノエタノールアミ ン	30 RB-410	5 —	ジメチルスルホキシ ド	65	10	73	
	5 モノエタノールアミ ン	30	—	—	ジメチルスルホキシ ド	65	10	68

(注) DBU: 1,8-ジアザイソキロ(5,4,0) 7 ウツダインリソ酸エステル系活性剤

アミノエタノールPS-440E, PS-509E(旭化成工業製品、商品名)

Cefac-RB-410(川邦化学工業製品、商品名)

実施例9～11、比較例6～8

第2表に示す組成の剝離液を調製し、この剝離液の10wt%水溶液に60℃にて厚さ約10μmの銅片を360分浸

せましたのち、取り出し、浸せき前後の銅片の重量を測定し、重量の減少量を求めた。その結果を第2表に示す。

第 2 表

剝離液組成(重量%)							10wt%水溶 液中の銅 の重量減少 率(%)
有機アミン	リン酸エステ ル系活性剤	2-ブチニ ー、1,4-ジオール	溶剤	組成	量	量	
種類	量	種類	量	種類	量	量	(A/B)
9 モノエタノールアミン	70 PS-440E	5 5	ジメチルスルホキシ ド	20	—	—	4
10 モノエタノールアミン	70 PS-509E	5 5	ジエチレングリコルモ ノブチルエーテル	20	—	—	5
11 2-(2-アミノエチル アミノ)エタノール	70 RB-410	10 10	N-メチル-2-ヒドリド	10	—	—	4
6 モノエタノールアミン	70	— —	ジメチルスルホキシ ド	30	—	—	12
7 モノエタノールアミン	70 PS-440E	5 —	ジメチルスルホキシ ド	25	—	—	9
8 モノエタノールアミン	70	— —	ジメチルスルホキシ ド	25	—	—	7

フロントページの統一

(56) 参考文献：特開 昭64- 88548 (J.P., A)
特開 昭62- 49955 (J.P., A)
特開 昭53- 25102 (J.P., A)